

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-258577

(43)Date of publication of application : 29.09.1998

(51)Int.Cl. B41M 5/26
B32B 5/18
B41M 5/30

(21)Application number : 09-084674 (71)Applicant : NIPPON PAPER IND CO LTD

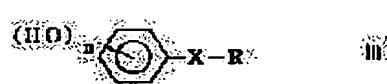
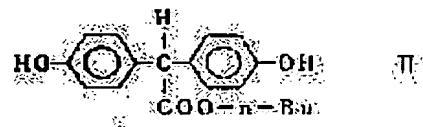
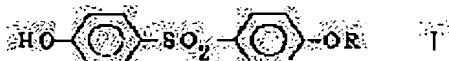
(22)Date of filing : 19.03.1997 (72)Inventor : FUKUCHI CHUICHI
OGINO NAOMI
KIMURA YOSHIHIDE

(54) THERMAL RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve an image storage property by containing at least one kind of compound that is expressed by formula I or formula II, a higher fatty acid metal double salt of a specified carbon atom number as an electron receptor and a polyhydroxy aromatic compound that is represented by formula III as an electron provider in a thermal color-developing layer.

SOLUTION: In a laminated recording medium wherein an intermediate layer and a thermal color developing layer that contains a leuco dye type color developing component comprised of a basic leuco dye and an organic developer and a metal chelate type color-developing component comprised of an electron receptor and an electron provider are laminated, the intermediate layer contains hollow polymer particles having openings obtained by cutting some of the hollow polymer particles at grade, and the



thermal color developing layer contains at least one kind of compounds that are represented by formula I (where, R represents a propyl group, an isopropyl group or a butyl group) as an organic developer or formula II, a 16-35 C higher fatty acid metal salt as an electron receptor and a multivalent hydroxy aromatic compound that is expressed by formula III (where, R represents a 18-35 C alkyl group).

*** NOTICES ***

**JPO and NCIPPI are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.**

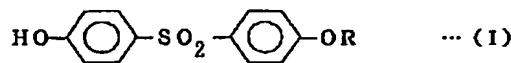
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

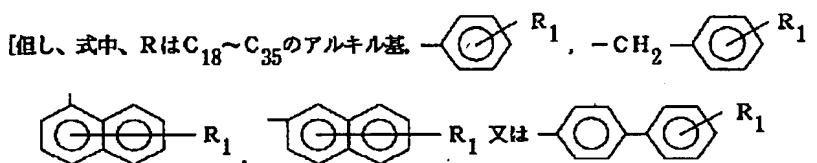
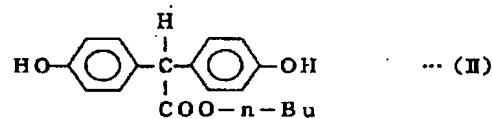
[Claim(s)]

[Claim 1] In the thermal recording object which carried out the laminating of the sensible-heat coloring layer containing the metal chelate mold coloring component which consists of the leuco color mold coloring component and electron acceptor which consist of an interlayer, and a basic leuco color and an organic developer on a base material, and an electron donor The compound which contains the hollow polymer particle to which this interlayer has opening which judges a part of hollow polymer particle at a flat surface, and is obtained and by which this sensible-heat coloring layer is expressed with the following general formula (I) or (II) as an organic developer at least A kind, The thermal recording object characterized by containing the higher-fatty-acid metal double salt of carbon numbers 16-35, and the multiple-valued hydroxy aromatic compound shown by the following general formula (III) as an electron donor as an electron acceptor.

[Formula 1]



[但し、Rはプロピル基、イソプロピル基又はブチル基を表わす。]



を表わす。(R₁はC₁₈～C₃₅のアルキル基を示す。)

nは2又は3の整数。—X—は—CH₂—, —CO₂—, —CO—, —O—, —CONH—, —CON—(R'はC₁₈～C₃₅のアルキル基を示す), —SO₂—, —SO₃—又は—SO₂NH—を示す。]

[Claim 2] The hollow polymer particle contained in said interlayer has the shape of a bowl type which has opening which judges a part of spherical hollow polymer particle at a flat surface, and is obtained. The cross section which is perpendicular to the decision side and passes along the core of a spherical hollow polymer particle the configuration which cut off a part of duplex circle in a straight line Nothing, The thermal recording object according to claim 1 characterized by the maximum of the die length of the perpendicular drawn from the radii of the outside of this cross section to the above-mentioned straight line being equal to the one half of the overall diameter of the circle of the outside of said duplex circle, or being more large.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

**JPO and NCIPI are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] It relates to the thermal recording object which prevented dregs adhesion and generating of sticking while dynamic coloring concentration of this invention is high, and there is little coloring of the ground color section and it is excellent in image shelf lives, such as oilproof and plasticizer-proof nature.

[0002]

[Description of the Prior Art] Generally a thermal recording object usually the basic colorlessness color of colorlessness thru/or light color, and organic developers, such as a phenol nature compound To a respectively detailed particle, both are mixed, after carrying out grinding distribution. A binder, The coating which added a bulking agent, a sensibility improver, lubricant, and other assistants, and was obtained Coating is carried out to base materials, such as paper, a synthetic paper, a film, and plastics, it colors by the momentary chemical reaction by heating of a thermal head, hot stamping, a heat stylus, laser light, etc., and a record image is obtained. The thermal recording object is broadly used for facsimile, the terminal printer of a computer, the automatic ticket vending machine, the recorder for measurement, etc. In recent years, with progress of diversification of a recording device or high-performance-izing, the image formation of high-speed printing and a high speed has also become possible, and the quality which was more excellent to the record sensibility of a thermal recording object is searched for.

[0003] As an approach of filling this demand, using a sensitizer together further to a color and a developer is proposed.

(10)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-258577

(43)公開日 平成10年(1998)9月29日

(51)Int.Cl⁵

識別記号

P I

B 41 M 5/26

B 41 M 5/18

101 F

B 32 B 5/18

B 32 B 5/18

B 41 M 5/30

B 41 M 5/18

102 Z

108

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全18頁)

(21)出願番号

特願平9-84674

(71)出願人 000183484

日本製紙株式会社

京都府北区王子1丁目4番1号

(22)出願日 平成9年(1997)3月19日

(72)発明者 福地 忠一

東京都新宿区上落合1丁目30番6号 日本
製紙株式会社商品開発研究所内

(72)発明者 駒野 直美

東京都新宿区上落合1丁目30番6号 日本
製紙株式会社商品開発研究所内

(72)発明者 木村 義美

東京都新宿区上落合1丁目30番6号 日本
製紙株式会社商品開発研究所内

(74)代理人 弁理士 国中 宏 (外1名)

(54)【発明の名称】感熱記録体

(57)【要約】

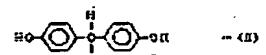
【課題】動的発色濃度が高く、地色部の着色が少なく、耐油性、耐可塑剤性等の画像保存性に優れるとともに、カス付着やスティッキングの発生を防止した感熱記録体を提供すること。

【解決手段】支持体上に、中間層と、塩基性ロイコ染料と有機顔色剤とからなるロイコ染料型発色成分および電子受容体と電子供与体とからなる金属キレート型発色成分を含有する感熱発色層とを積層した感熱記録体において、該中間層が、中空重合体粒子の一部を平面で裁断して得られる開口部を有する中空重合体粒子を含有し、かつ該感熱発色層が、有機顔色剤として下記一般式(I)又は(II)で表される化合物の少なくとも一種と、電子受容体として炭素数16~35の高級脂肪酸金属複塩と、電子供与体として下記一般式(III)で示される多価ヒドロキシ芳香族化合物とを含有することを特徴とする感熱記録体。

【化1】



注: Rはプロピル基、イソプロピル基はアラル基を含む。]

注: Xは、 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ のアルキル基、 $\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}_1$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}_1$ 注: R₁は、 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5$ のアリル基。またXは、 $\text{X}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{X}$ のジカルボン酸基。 $\text{X}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{X}$ のカルボン酸基。 $\text{X}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{X}$ のカルボン酸基。 $\text{X}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{X}$ のカルボン酸基。

(2)

特開平10-258577

1

2

【特許請求の範囲】

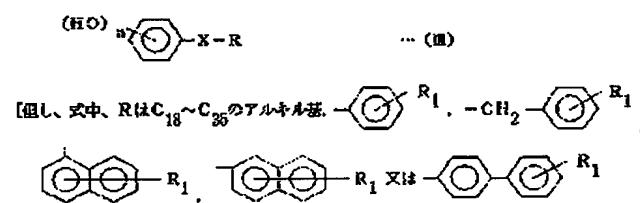
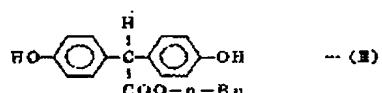
【請求項1】 支持体上に、中間層と、塩基性ロイコ染料と有機顔色剤とからなるロイコ染料型発色成分および電子受容体と電子供与体とからなる金属キレート型発色成分を含有する感熱発色層とを積層した感熱記録体において、該中間層が、中空重合体粒子の一部を平面で裁断して得られるような開口部を有する中空重合体粒子を含む*



[但し、Rはプロピル基、イソプロピル基又はブチル基を表わす。]

* 有し、かつ該感熱発色層が、有機顔色剤として下記一般式(I)又は(II)で表される化合物の少なくとも一種と、電子受容体として炭素数16~35の高級脂肪酸金属複塩と、電子供与体として下記一般式(III)で示される多価ヒドロキシ芳香族化合物とを含有することを特徴とする感熱記録体。

【化1】



[但し、式中、RはC₁₈~C₃₅のアルキル基、-R₁、-CH₂-R₁、
-C₆H₄-R₁、-C₆H₃(O)-R₁又は-R₁
を表わす。(R₁はC₁₈~C₃₅のアルキル基を示す。)
nは2又は3の整数、-X-は-CH₂-、-CO₂-、-CO-、-O-、
-CONH-、-CON- (R'はC₁₈~C₃₅のアルキル基を示す)、-SO₂-、
-SO₃-又は-SO₂NH-を示す。]

【請求項2】 前記中間層に含有される中空重合体粒子が、球状中空重合体粒子の一部を平面で裁断して得られるような開口部を有するね椀型状であり、その裁断面は垂直で球状中空重合体粒子の中心を通る断面は二重円の一部を直線で切り取った形状をなし、該断面の外側の円弧から上記直線へ引いた垂線の長さの最大値が前記二重円の外側の円の最大径の半分と等しいか又はより大きいことを特徴とする請求項1記載の感熱記録体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、効的発色濃度が高く、地色部の着色が少なく、耐油性、耐可塑剤性等の画像保存性に優れるとともに、カス付着やスティッキングの発生を防止した感熱記録体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 一般に、感熱記録体は通常無色ないし淡色の塩基性無色染料とフェノール性化合物等の有機顔色剤とを、それぞれ微細な粒子に磨碎分散した後、両者を混合し、バインダー、充填剤、感度向上剤、滑剤及びその他の助剤を添加して得られた塗料を、紙、合成紙、フィルム、プラスチック等の支持体に塗工したものであり、サーマルヘッド、ホットスタンプ、熱ペン、レーザー光等の加熱による瞬時の化学反応により発色し、記録画像が得られる。感熱記録体は、ファクシミリ、コンピューターの端末プリンター、自動券売機、計測用レコーダー等に広範囲に使用されている。近年、記録装置の多様化や高性能化の進展に伴って高速印字及び高速の画像形成も可能となってきており、感熱記録体の記録感度に対してもより優れた品質が求められている。

【0003】 この要求を満たす方法として、染料と顔色

(3)

3

剤にさらに増感剤を併用することが提案されている。例えば顔色剤がビスフェノールAに代表されるフェノール系化合物からなる場合、p-ベンジルビフェニル(特開昭60-82382号)、p-ベンジルオキシ安息香酸ベンジル(特開昭57-201691号)、ベンジルナフチルエーテル(特開昭58-87094号)等が好適な増感剤として使用されている。増感剤を用いた場合、加熱されるとまず増感剤が溶融し、それが塩基性染料及び顔色剤を溶かし込むことによって両者が分子レベルで混じり合い発色反応が誘発されるので、用いる増感剤と塩基性染料や顔色剤についての検討が重要となる。このような増感剤を使用した場合、溶融物質が記録体内に多く含有されるため、記録後に溶融物がサーマルヘッドへ付着するといったカス付着の問題が生じやすい。

【0004】そこで、感熱記録層と支持体との間に断熱性のよい中間層を介在せしめることで、感熱記録材料の熱応答性を高めるといった方法が提案されている。例えば、特開昭54-92263号公報には、ガラス転移点60°C以下の造膜性高分子からなる中間層を設ける方法が開示されているが、この方法によっては満足できる熱応答性は得られない。また、特開昭59-5093号公報には、微小中空球粒子を含有した中間層を設ける方法が、特開昭59-171685号公報には、熱発泡剤と熱可塑性高分子からなる中間層を設け、加熱発泡してスポンジ状の中間層とする方法が、さらに特開昭59-225987号公報には、発泡性プラスチックフィラーを加熱発泡させた層及びその上の充填剤と結合剤を含有させた層の2つの層を中間層として設ける方法がそれわれ開示されている。しかし、上記のような微小中空を有する中間層を設けた場合でも、例えば、非発泡性の中空球微粒子を用いたものは一応感度の向上が認められるが、未だ満足のできる熱応答性は得られない。一方、発泡体を利用して中間層を設けたものは、充分な断熱機能を有し、微小なエネルギーで高濃度の記録像が得られるものの、発泡体を発泡させる工程が必要であり、また安定な品質を得るためにコントロールが難しいなど生産上の問題をかかえていた。

【0005】特開平2-164580号公報には、プラスチック中空球体をしづませて凹凸表面を形成した多孔性の非球状中空フィラーを含有せしめた中間層を設けることが提案されている。しかしながら、このような中間層を設けると熱応答性は向上するものの、支持体と感熱記録層との結着力が充分でない。また、特開平5-573号公報には、プラスチック球状または梢円球状中空粒子を含有する中間層を設けることが提案されている。この中空粒子は、平均粒径2~20μm、好ましくは3~10μmの発泡状態の微小中空粒子であるが、バラツキの少ない粒径分布がせまく均一な粒子の調製が困難であ

特開平10-258577

4

る。さらに特開平2-57382号公報には、平均粒径5μm以下、好ましくは0.1~3μmの中空重合体微粒子を含有した中間層を設けることが提案されている。しかしながら、このような中間層を設けても記録感度は充分でなく、また、スティッキングや感熱ヘッドのカスの付着が生じる。

【0006】このように、感熱記録体の記録感度に対しより優れた品質要求を実現させる技術については、実用的に満足のいくものは未だ得られていないが、さらに感熱記録体には、記録感度の他に熱、油、可塑剤、光に対する保存性も要求される。本発明者らは長年にわたる研究により、特開平6-155915号に開示されるように吸油量が100ml/100g以下の中間層を設け、かつ感熱発色層に炭素数16~35個の高级脂肪酸金属複と多価フェノール試導体を使用することによって、動的感度が高く、油、ラップフィルムに含まれる可塑剤(DOP, DOA等)に対する画像保存性の高い感熱記録体を開発することに成功した。しかし、その後も記録装置の高速化、小型化は進み、高い画像保存性とともにより一層良好な記録感度が求められているのが現状である。また、地色の白色度に優れた商品価値の高い感熱記録体への要望も強くなっている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、前記問題点を解決すべく観察検討した結果、中間層として特殊な形状を有する中空重合体粒子を用いることにより前記問題点を解消し、本発明を完成したもので、本発明は動的発色濃度が高く、地色部の着色が少なく、耐油性、耐可塑剤性等の画像保存性に優れるとともに、カス付着やスティッキングの発生を防止した感熱記録体を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は、支持体上に、中間層と、塩基性ロイコ染料と有機顔色剤とからなるロイコ染料型発色成分および電子受容体と電子供与体とからなる金属キレート型発色成分を含有する感熱発色層とを構成した感熱記録体において、該中間層が、中空重合体粒子の一部を平面で裁断して得られるような開口部を有する中空重合体粒子を含有し、かつ該感熱発色層が、有機顔色剤として下記一般式(I)又は(II)で表される化合物の少なくとも一選と、電子受容体として炭素数16~35の高级脂肪酸金属複塩と、電子供与体として下記一般式(III)で示される多価ヒドロキシ芳香族化合物とを含有することを特徴とする感熱記録体である。

【0009】

【化2】

(4)

5

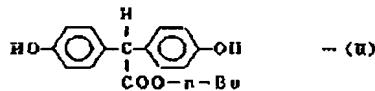


特開平10-258577

6

…(1)

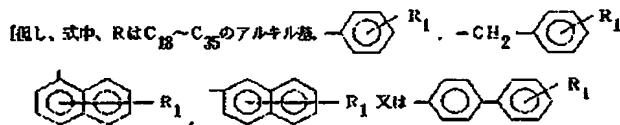
【但し、Rはプロピル基、イソプロピル基又はブチル基を表わす。】



…(II)



…(III)

を表わす。(R₁はC₁₈～C₃₅のアルキル基を示す。)nは2又は3の整数、—X—is—CH₂—、—CO₂—、—CO—、—O—、—CONH—、—CON—(R'はC₁₈～C₃₅のアルキル基を示す)、—SO₂—、
—SO₃—又は—SO₂NH—を示す。】

【0010】本発明の中間層に用いられる中空重合体粒子は、中空重合体粒子の一部を平面で裁断して得られるような開口部を有するという特徴的な構造を持つものである。具体的に図1に球状である場合の一例を模式的に示すが、これに限定されるものではなく、壺型や円錐型など種々の形状をとり得る。図1に沿って説明すると、本発明で用いられる中空重合体粒子は、芯部に中空部が存在する中空重合体粒子の一部を平面で裁断することによって得られるような開口部を有し、その裁断面に垂直で中空重合体粒子の中心を通る断面は、二重円の一部を直線で切り取った形状をなしている。本発明で用いられる中空重合体粒子は、二重円の外側の円Dの最大径をD、外側の円弧上の任意の点から上記直線山へ引いた垂線の長さHの最大値をHmax、開口部における二重円内側の肉厚部を含まない相当半径をdとしたとき、「d ≤ D/2、かつ、d/Hmax ≤ 1」という条件を満たせばよい。図1に示す以外の他の形状の場合でも同様である。中でも特に、図2に示すような球状の中空重合体粒子の一部を平面で裁断して得られるね椀型状で、前記HmaxがD/2と等しいか又はより大きいものは、本発明の課題の達成に効果的であることに加え製造上も有利であり好ましい。この場合、開口部の近辺では、内方に向かって若干膨大となっており、ね椀型粒子形成前の

中空重合体粒子の肉厚の約2倍の厚さを有している。ね椀型粒子の肉厚部はその内部に元の中空重合体粒子に由来する扁平状に潰れた中空部を有していてもよく、あるいは中空部の無い密実なものであってもよい。また、ね椀型重合体粒子の平均最大径は、一般に0.3～5μm、好ましくは0.5～3μmである。粒子の平均最大径に対する開口部の平均相当直径の比率は、一般に2.5～100%、好ましくは60～95%である。

【0011】本発明で使用する開口部を有する重合体粒子は、通常、その肉厚部が多層重合体構造を有し、その製造方法の一例として、次の工程(1)～(7)を含む多段重合法を挙げることが出来る。

(1) 酸性基含有量50%およびこれと共重合可能な単量体7.0～3.5質量%との単量体混合物を共重合することによって核重合体粒子を調製し、

(2) 上記核重合体粒子の存在下に、酸性基含有量50～1.0質量%およびこれと共に共重合可能な単量体9.0～6.5質量%との単量体混合物を共重合することによって、実質的に上記核重合体粒子を包囲する芯重合体を形成し(但し、ここで芯重合体粒子中における酸性基含有量50の含有比率は、核重合体中における酸性基含有量50の含有比率と等しいか、または、より小さい)、

(3) 上記核/芯重合体粒子の存在下に、酸性基含有量

(5)

特開平10-258577

7

立体1～12重量%およびこれと共に重合可能な单量体9～88重量%との单量体混合物を共重合することによって、実質的に上記芯重合体粒子を包囲する少なくとも1層の中間層重合体を形成し、(4)上記芯重合体粒子を包囲する中間層重合体が形成された重合体粒子の存在下に、芳香族ビニル单量体を単独で、または酸性基含有量9.5重量%以下およびこれと共に重合可能な芳香族ビニル单量体9.5重量%以上からなる单量体混合物を共重合することによって、実質的に上記中間層重合体を包囲する外層重合体を形成し、(5)得られた少なくとも4層構造を有する重合体粒子を含有する水性分散液に塩基を添加して該分散液のpHを7以上として重合体粒子内にポイドを形成し、(6)次いで、所望により、この分散液のpHを7未満としたうえ、この水性分散液に芳香族ビニル单量体を単独で、または芳香族ビニル单量体9.0重量%以上およびこれと共に重合可能な单量体10重量%以下からなる单量体混合物を添加して、前記少なくとも4層構造を有する重合体粒子の存在下に、重合することによって外層重合体の周囲に最外層重合体を形成し、次いで、(7)得られた重合体粒子の分散液を乾燥する。

【0012】本発明において、中間層中に特定の中空重合体粒子を含有し、かつロイコ染料型発色成分および金属キレート型発色成分からなる発色システムを採用することによって、目的とする効果が得られる理由は次のように考えられる。本発明で用いられる特定の中空重合体粒子は、中空重合体粒子の一部を平面で裁断して得られるような開口部を有し特徴的な構造を持つものである。そのため、該中空重合体粒子を含有する中間層には多くの空隙が存在することになり、断熱効果の高い空気層が構築されるので、熱エネルギーを効率良く感熱発色層へ取り込むことが可能になって記録感度が向上する。また、特定の構造を有する中空重合体粒子を用いた本発明の中間層は、無機填料や密実の重合体粒子等に比べ、極めて高いクッション性を有すると推測される。そのため、サーマルヘッドと感熱記録体の接触性が良くなり、その結果、記録感度に加えて印字画素の再現性も向上させ、記録部の良好な画質を与えることになる。

【0013】さらに、本発明で用いられる特定の中空重合体粒子は、開口部を有さない通常の中空重合体粒子とは異なり、外界に対して大きく開かれた中空部を内部に存在させている。そのため、記録時に生じる熱溶融物をその中空部に吸収することが可能になり、サーマルヘッドへのカス付着を押さえることができる。また、本発明の感熱記録体において、地色部あるいは地肌部の白色性が優れる理由は、中間層に含有される中空重合体粒子の開口部内部において、空気と粒子との界面で光が屈折し不透明度が高くなるためだと推定される。さらに、本発明の感熱記録体において、画像部の耐油性及び耐可塑剤性に優れる理由は、本発明では感熱発色層中にロイコ型

8

発色成分とキレート型発色成分とを同時に含有しており、このうち電子供与体である多価ヒドロキシ芳香族化合物がロイコ染料と反応し、安定性に優れた発色画像を形成するためと考えられる。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の感熱記録体を製造するには、従来公知の種々の製造方法を利用することができます。具体的には、例えば、本発明で用いられる特定の構造を有する中空重合体粒子をバインダーとともに分散し、支持体上に塗布乾燥して中間層を形成する。次に、塩基性無色ロイコ染料および有機顔料をそれぞれバインダーとともに分散した分散液と、電子受容体および電子供与体をそれぞれバインダーとともに分散した分散液とを混合し、填料等その他必要な添加剤を加えて感熱発色層塗料を調整し、前記中間層上に塗布乾燥して感熱発色層を形成することによって、本発明の感熱記録体を製造することができる。前述の有機顔料、ロイコ染料、電子受容体、電子供与体並びに必要に応じて添加する材料は、ポールミル、アトライター、サンドグラインダーなどの粉碎機あるいは適当な乳化装置によって数ミクロン以下の粒子径になるまで微粒化し、バインダー及び目的に応じて各種の添加材料を加えて塗液とする。

【0015】本発明において、中間層に含有される特定の中空重合体粒子は、一部を顔料で置換することも可能である。顔料は一般によく知られている無機顔料、有機顔料が使用できる。このような顔料としては、アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、硫酸バリウム、シリカ、炭酸カルシウム、カオリין、焼成カオリーン、ケイソウ土、タルク、酸化チタン、水酸化アルミニウムなどの無機顔料、尿素-ホルマリン樹脂、ステレン-メタクリル酸共重合体、ポリスチレン樹脂、アミノ樹脂フィラーなどの有機顔料などが挙げられる。これらの各種顔料の中でも特に、焼成カオリーンは断熱性に優れているためより好ましく使用される。

【0016】本発明の感熱記録体において、感熱発色層に用いられる金属キレート型発色成分のうち、電子受容体として含有される高級脂肪酸金属複塩は、炭素数16～35の飽和又は不飽和脂肪族基を有するものが使用され、分子内に高級脂肪酸の金属として少なくとも2種以上の金属原子を有する複塩を意味する。“複塩”であることによって、金属キレート型の感熱記録体に従来使用されていた分子内に1種類の金属原子しか含まない所謂“単塩”的高級脂肪酸金属複塩と比較して、物理化学的な性質に於て明らかな違いを有する。高級脂肪酸金属複塩は、高級脂肪酸のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩と無機金属塩とを反応させる際に、2種以上の無機金属塩を併用することにより合成される。従って、複塩内の金属原子の種類及びその混合比率は、この合成の際に自由にコントロールすることが可能である。例えば、ベヘン

(6)

特開平10-258577

9

酸ナトリウム水溶液とモル比2対1の塩化第二鉄と塩化亜鉛の混合水溶液を反応させることにより、鉄と亜鉛が2対1の比率で含有されたベヘン酸鉄・亜鉛が得られる。

【0017】高級脂肪酸金属複塩の金属としては、アルカリ金属を除く多価金属、例えは鉄、亜鉛、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、バリウム、鉛、マンガン、錫、ニッケル、コバルト、銅、銀、水銀等が挙げられる。好ましいのは鉄、亜鉛、カルシウム、アルミニウム、マグネシウム、銀である。本発明に使用する代表的な高級脂肪酸金属複塩としては、下記のものを例示することができるが、これらに限定されるものではない。

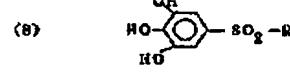
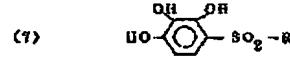
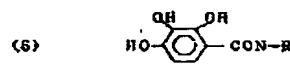
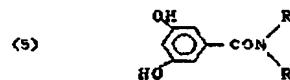
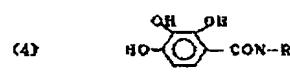
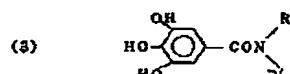
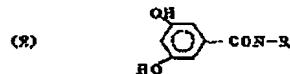
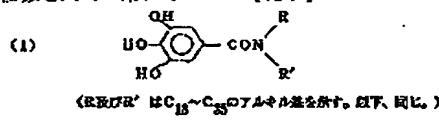
また、これらの高級脂肪酸金属複塩は、単独に使用することができることは勿論であるが、複数を同時に用いて*

10

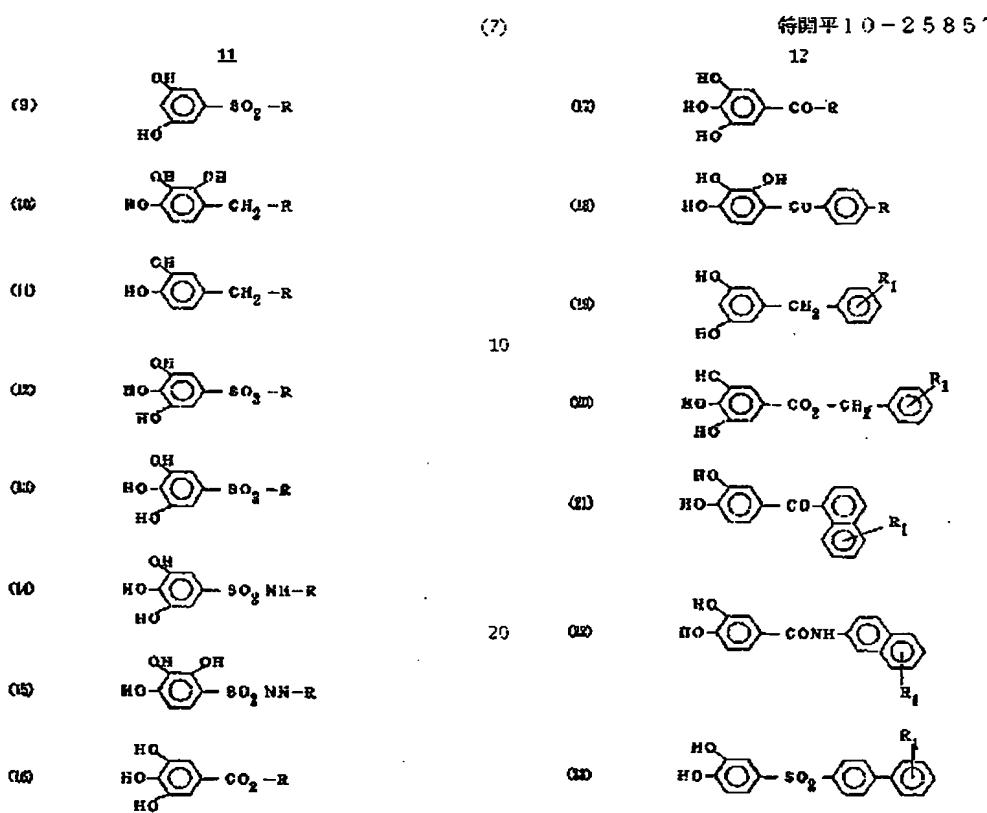
* もよい。ステアリン酸鉄・亜鉛、モンタン酸鉄・亜鉛、硬ワックス鉄・亜鉛、ベヘン酸鉄・亜鉛、ベヘン酸鉄・カルシウム、ベヘン酸鉄・アルミニウム、ベヘン酸鉄・マグネシウム、ベヘン酸銀・カルシウム、ベヘン酸銀・アルミニウム、ベヘン酸銀・マグネシウム、ベヘン酸カルシウム・アルミニウム。本発明の感熱記録体において、感熱発色層に電子供与体として含有される多価ヒドロキシ芳香族化合物、換言すれば多価フェノール誘導体は、下記のものを例示することができるが、これらに限定されるものではない。また、これらの多価フェノール類は単独或いは必要に応じて2種以上を用いることができる。

【0018】

【化3】



【化4】



【化5】

【0019】上記の多価フェノール誘導体は水系或いは溶剤系のバインダー中に分散処理して塗液を調製する際に、電子受容体と反応することを避けるなり、耐溶媒性および分散安定性を高める必要がある。そのために、発色作用基以外の置換基の炭素数を多くして18～35個とするのが望ましい。また、水酸基の個数は2又は3個とし、各水酸基は互いに隣接することが望ましい。一方、感熱発色層に用いられるロイコ染料型発色成分のうち、有機顔色剤としては、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-n-ブロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-n-ブトキシジフェニルスルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸ブチルエステルを例示することができる。

【0020】塩基性ロイコ染料としては、特に制限されるものではないが、フルオラン系ロイコ染料が好ましく、以下にこれらの具体例を示す。これらの染料は単独又は2種以上混合して使用することができる。

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン
 3-(N-エチル-p-トルイディノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン
 3-(N-エチル-N-イソアミルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン

(8)

特開平10-258577

13

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(o, p-ジメチルアニリノ)フルオラン
 3-ビロリシノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン
 3-ビペリシノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン
 3-(N-シクロヘキシリ-N-メチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン
 3-ジエチルアミノ-7-(m-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン
 3-N-n-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン
 3-N-n-ジブチルアミノ-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン
 3-(N-エチル-N-テトラヒドロフルフリルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン
 [0021] 3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-(o, p-ジメチルアニリノ)フルオラン
 3-(N-メチル-N-プロピルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン
 3-ジエチルアミノ-6-クロル-7-アニリノフルオラン
 3-ジブチルアミノ-7-(o-クロルアニリノ)フルオラン
 3-ジエチルアミノ-7-(o-クロルアニリノ)フルオラン
 3-ジエチルアミノ-6-メチル-クロルフルオラン
 3-ジエチルアミノ-6-メチルフルオラン
 3-シクロヘキシリアミノ-6-クロルフルオラン
 3-ジエチルアミノ-ベンゾ[a]-フルオラン
 3-n-ジベンチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン
 2-(4-オキソ-ヘキシリ)-3-ジメチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン
 2-(4-オキソ-ヘキシリ)-3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン
 2-(4-オキソ-ヘキシリ)-3-ジプロピルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン
 [0022] 本発明における感熱記録体の感熱発色層には、画像安定剤として4, 4'-ブチリデン(6-t-ブチル-3-メチルフェノール), 2, 2'-ジ-t-ブチル-5, 5'-ジメチル-4, 4'-スルホニルジフェノール, 1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシリフェニル)ブタン, 1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル)ブタン, 4-ベンジルオキシ-4'-(2, 3-エボキシ-2-メチルプロポキシ)ジフェニルスルホン、ビスフェノールA型エボキシ樹脂、ノボラック型エボキシ樹脂等を添加することもできる。さらに増感剤として、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド等の脂肪酸アミド、エチレンビスアミド、モンタン系ワックス、ポリエチレンワックス、テレフタ

14

ル酸ジベンジル、p-ベンジルオキシ安息香酸ベンジル、ジ-p-トリルカーボネート、p-ベンジルビフェニル、フェニルα-ナフチルカーボネート、1, 4-ジエトキシナフタリン、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸フェニルエステル、1, 2-ジ-(3-メチルフェノキシ)エタン、ショウ酸ジ(p-メチルベンジル), β-ベンジルオキシナフタレン、4-ビフェニルp-トリアゾール、O-キシリレン-ビス-(フェニルエーテル), 4-(m-メチルフェノキシメチル)ビフェニル等を添加することもできる。この他に脂肪酸金属塩などの触型剤、ワックス類などの滑剤、ベンゾフェノン系やトリアゾール系の紫外線吸収剤、グリオキザールなどの耐水化剤、分散剤、消泡剤などを使用することができる。
 [0023] 本発明の感熱記録体において、中間層および感熱発色層に使用するバインダーとしては、重合度が200~1900の完全ケン化ポリビニルアルコール、部分ケン化ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、アマイド変性ポリビニルアルコール、スルホン酸変性ポリビニルアルコール、ブチラール変性ポリビニルアルコール、その他の変性ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-ブタジエン系共重合体、スチレン-アクリル酸系共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン系共重合体並びにエチルセルロース、アセチルセルロースなどのセルロース誘導体、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸エステル、ポリビニルブチラールポリスチロールおよびそれらの共重合体、ポリアミド樹脂、シリコン樹脂、石油樹脂、テルペン樹脂、ケトン樹脂、クマロン樹脂、デンプン、デンプン試導体、カゼインを例示することができる。これらの高分子物質は水又は他の媒体中に乳化した状態で使用し、要求品質に応じて併用することもできる。
 [0024] 本発明の中間層に含有される特定の構造を有する中空重合体粒子、顔料、バインダー、その他の各成分の種類及び量は要求される性能および記録適性に従って決定されるが通常、中空重合体粒子と顔料の合計量は全形分中70~90重量%、バインダーは10~30重量%が適当である。中間層の塗布量は、一般に2~20g/m²、好みしくは4~10g/m²程度塗布される。本発明の感熱発色層に含有される有機顔色剤とロイコ染料の量、電子受容体と電子供与体の量、およびその他の各種成分の種類及び量は要求される性能や記録適性に従って決定されるが、通常、ロイコ染料1部に対して、有機顔色剤1~8部、電子受容体1~8部、電子供与体1~8部、充填剤1~20部を使用し、バインダーは全形分中10~25%が適当である。本発明の感熱記録体に用いられる支持体としては、紙、合成紙、プラ

(9)

15

スチックフィルム、不織布等任意の支持体を使用することができます。さらに、本発明の感熱記録体には、保存性を高める目的で感熱発色層上に水溶性高分子と顔料を主成分とするオーバーコート層を設けたり、支持体裏面に水溶性高分子からなるバックコート層設けることもできる。本発明の感熱記録体において、中間層及び記録層の形成方法については特に限定されるものではなく、周知慣用技術に従って形成することができ、例えばエアーナイフコーティング、ロッドブレードコーティング、ビルブレードコーティング、ロールコーティングなど各種のコーティングを備えたオフマシン塗工機やオンマシン塗工機が適宜選択して使用される。尚、中間層あるいは感熱発色層を塗布乾燥後、必要に応じて各層ごとにスーパーカレンダー掛け等の平滑化処理を施すことができる。

【0025】

【実施例】以下に、本発明で用いられる中空重合体粒子の製造例、および本発明を実施例によって説明する。尚、説明中、部及び%は重量基準を示す。

【中空重合体粒子の製造例1】メチルメタクリレート(MMA) 60%、ブチルアクリレート(BA) 5%及びメタクリル酸(MAA) 35%からなる、核重合体形成用の単置体混合物(a) 1部、乳化剤(DBS) 0.005部及びイオン交換水り、8部を攪拌下に混合してエマルジョン(イ)を調製した。別に、MMA 70%、BA 10%及びMAA 20%からなる、芯重合体形成単置体混合物(b) 10部、乳化剤(DBS) 0.05部およびイオン交換水8部を攪拌下に混合してエマルジョン(ロ)を調製した。また、MMA 78%、BA 16%、およびMAA 6%からなる中間層重合体形成用の単置体(c) 2.5部、乳化剤(DBS) 0.1部およびイオン交換水3.5部を攪拌下に混合してエマルジョン(ハ)を調製した。さらに、スチレン(ST) 3.6.9部、乳化剤(DBS) 0.3部およびイオン交換水1.6部を攪拌下に混合して外層重合体形成用のエマルジョン(ニ)を調製した。また、ST 9.6.9%およびMAA 3.1%からなる、最外層重合体形成用の単置体混合物(d) 3.8.1部、乳化剤(DBS) 0.3部およびイオン交換水1.6部を攪拌下に混合してエマルジョン(ホ)を調製した。

【0026】攪拌装置、環流冷却管、温度計、分液ロートを取り付けた反応器に、イオン交換水2.8部、粒子径3.5nm、固形分濃度1.2%のアクリルシード系ラテックス0.04部(固形分換算)を仕込み、80°Cまで昇温した。ついで、過硫酸カリウム(KPS) 3%水溶液り、1.7部を分液ロートより添加し、エマルジョン(イ)を4時間かけて連続的に添加し、その後さらに1時間重合して核重合体エマルジョンを得た。単置体混合物

特開平10-258577

16

物(イ)の重合体転化率は9.9%であった。次いで、イオン交換水2.8部、KPS 3%水溶液1.7部を添加した後、エマルジョン(ロ)を上記反応器に3時間かけて連続的に添加した。添加後、さらに2時間重合して外層重合体を形成した。単置体混合物(ロ)の重合転化率は9.9%であった。

【0027】また、イオン交換水2.40部、KPS 3%水溶液6.7部を添加した後、エマルジョン(ハ)を上記反応器に4時間かけて連続的に添加した。添加後、さ

らに2時間重合して中間層重合体を形成した。単置体混合物(ハ)の重合転化率は9.9%であった。さらに、85°Cに昇温し、KPS 3%水溶液6.7部を添加した後、エマルジョン(ニ)を上記反応器に1.5時間かけて連続的に添加した。添加後、さらに1時間重合して外層重合体を形成した。単置体混合物(ニ)の重合転化率は9.9%であった。

【0028】上記で得た重合体粒子を含有するラテックススピ、水酸化ナトリウム1.0%水溶液9部を分液ロートから滴下し、その後30分、85°Cに加熱を続けて塩基処理を行った。この段階でラテックスの一部を採取し、室温でラテックスのpHを測定したところ、8.7であった。

次に、KPS 3%水溶液1.0部を添加し、ついでエマルジョン(ホ)を上記反応器に1.5時間かけて連続的に添加した。添加後、さらに2時間重合して最外層重合体が形成された重合体粒子を含有するラテックスを得た。単置体混合物(ホ)の重合体転化率は9.9%であった。次に、上記重合体粒子を含有するラテックスを取り口温度160°Cのスプレー乾燥乾燥機で乾燥して(出口温度は60°Cであった)、重合体粒子を得た。得られた重合体粒子の走査型電子顕微鏡写真(SEM)を図2に示す。SEMにより、得られた重合体粒子の形状を観察したところ、平均最大直径8.90nmの球状粒子の一部が凹面部を形成しているお椀型粒子であり、凹面部の開口部の平均直径は6.90nmであった。

【0029】【中空重合体粒子の製造例2】アクリル系シードラテックスの使用量を0.0048部とし、核重合体形成用単置体混合物(a)の使用量を0.12部とし、芯用重合体形成用単置体混合物の(b)の組成をMMA 60%、BA 10%およびMAA 30%、使用量を

3部とした他は、参考例1と同様にして、重合体粒子を製造した。生成物は平均最大直径13.90nmの球状粒子の一部が凹面部を形成しているお椀型粒子であり、開口部の直径は11.00nmであった。また、実施例1～3で使用した電子受容体、電子供与体及び有機顔色剤を表1に示す。

【0030】

【表1】

(10)

17

特開平10-258577

18

テ ス ト No	電子受容体	電子供与体	有機顔色剤
実 施 例 1	1 ステアリン酸Ag・Mg [*] (2:1)		4-ヒドロキシ-4'-n-ブロボキシジフェニルスルホン
	2 ベヘン酸Fe・Mg (2:1)		"
	3 ベヘン酸Fe・Al (2:1)		"
	4 ステアリン酸Fe・Al (2:1)		4-ヒドロキシ-4'-n-ブトキシジフェニルスルホン
実 施 例 2	5 ステアリン酸Fe・Ca (2:1)		"
	6 ベヘン酸Fe・Zn (2:1)		4-ヒドロキシ-4'-イソプロボキシジフェニルスルホン
	7 ベヘン酸Fe・Ca (2:1)		"
	8 ステアリン酸Ag・Al (2:1)		"
実 施 例 3	9 ベヘン酸Fe・Zn (2:1)		"
	10 ベヘン酸Fe・Ca (2:1)		"
	11 ステアリン酸Ag・Al (2:1)		"
	12 ステアリン酸Fe・Ca (2:1)		"

* (2:1) は高分子助剤と感熱発色層内の金属モル比を表す。

【0031】

40

〔実施例1(テストNo. 1~4)〕

(中間層の形成)

上記製造例1で調製した中空立体粒子	100部
スチレン・ブタジエン共重合体ラテックス(固形分: 48%)	11部
10%ポリビニルアルコール水溶液	5部
水	150部

上記の組成物を混合し中間層塗液を得た。この塗液を坪 *なるように塗布乾燥した。

坪50g/m²の上質紙に乾燥後の塗布量が6g/m²と*

(感熱発色層の形成)

A液(顔色剤分散液)

(11)

特開平10-258577

19

20

顔色剤（表1参照）
10%ポリビニルアルコール水溶液
水

3.0部
9.4部
5.6部

B液（塗料分散液）

3-N-n-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン
10%ポリビニルアルコール水溶液
水

2.0部
4.6部
2.6部

C液（電子受容体分散液）

電子受容体（表1参照）
10%ポリビニルアルコール水溶液
水

3.0部
10.0部
6.0部

D液（電子供与体分散液）

電子供与体（表1参照）
10%ポリビニルアルコール水溶液
水

3.0部
10.0部
6.0部

上記の組成物の各液をサンドグラインダーで平均粒子径 * 分散液を混合して塗液とした。

0.4~1ミクロンまで砕碎した。次いで下記の割合で*

A液	18.0部
B液	9.2部
C液	19.0部
D液	19.0部
炭酸カルシウム（50%分散液）	12.0部

上記感熱発色層塗液を上記で得た中間層の上に乾燥後の * 秒になるように処理し感熱記録シートを作成した。

塗布量が5.0g/m²となるように塗布乾燥し、この [0032]

シートをスーパーカレンダーで平滑度が700~800※

[実施例2（テストNo. 5~8）]

(中間層の形成)

製造例2で調製した中空重合体粒子	100部
スチレン・ブタジエン共重合体ラテックス（固形分：48%）	11部
10%ポリビニルアルコール水溶液	5部
水	150部

上記の組成物を混合し中間層塗液を得た。この塗液を坪 ★が5.0g/m²となるように塗布乾燥し、このシートを5.0g/m²の上質紙に乾燥後の塗布量が6g/m²となるように塗布乾燥し、さらに、実施例1と同様の感熱発色層塗液を上記で得た中間層の上に乾燥後の塗布量

熱発色層塗液を上記で得た中間層の上に乾燥後の塗布量★ [0033]

[実施例3（テストNo. 9~12）]

(中間層の形成)

製造例1で調整した中空重合体粒子	50部
焼成カオリン	50部
スチレン・ブタジエン共重合体ラテックス（固形分：48%）	11部
10%ポリビニルアルコール水溶液	5部
水	150部

上記の組成物を混合し中間層塗液を得た。この塗液を坪

★が5.0g/m²の上質紙に乾燥後の塗布量が6g/m²となるように塗布乾燥した。さらに、実施例1と同様の感熱発色層塗液を上記で得た中間層の上に乾燥後の塗布量

が5.0g/m²となるように塗布乾燥し、このシートをスーパーカレンダーで平滑度が700~800秒にな

るよう処理し感熱記録シートを作成した。

[0034] 次に比較例1~5を示す。比較例1~5で使用した電子受容体、電子供与体及び有機顔色剤を表2に示す。

[0035]

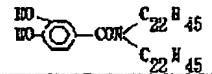
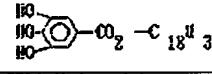
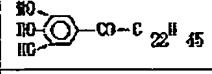
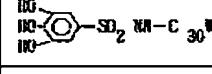
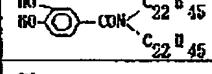
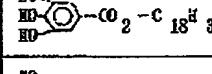
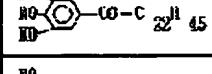
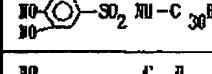
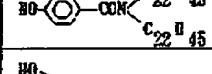
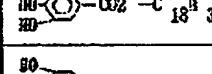
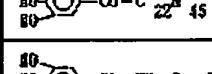
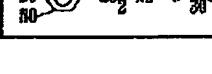
[表2]

(12)

21

特開平10-258577

22

テ ス ト N o.	電子受容体	電子供与体	有機顔色剤
比 較 例 1	13 ステアリン酸Fe・Ca (2:1)		4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン
	14 ベヘン酸Fe・Zn (2:1)		"
	15 ベヘン酸Fe・Ca (2:1)		"
	16 ステアリン酸Ag・Al (2:1)		"
比 較 例 2	17 ステアリン酸Fe・Ca (2:1)		4, 4'-シクロヘキシリデンジフェノール
	18 ベヘン酸Fe・Zn (2:1)		4, 4'-スルホニルジフェノール
比 較 例 3	19 ベヘン酸Fe・Ca (2:1)		4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン
	20 ステアリン酸Ag・Al (2:1)		"
比 較 例 4	21 ステアリン酸Fe・Ca		"
	22 ベヘン酸Fe・Zn (2:1)		"
比 較 例 5	23 ベヘン酸Fe・Ca (2:1)		p-tert-ブチルフェノール
	24 ステアリン酸Ag・Al (2:1)		フタル酸モノベンジルエステル

[0036]

[比較例1 (テストNo. 13~16)]

(中間層の形成)

焼成カオリン	100部
ステレン・ブタジエン共重合体ラテックス (固形分: 48%)	11部
10%ポリビニルアルコール水溶液	5部
水	150部

上記の組成物を混合し中間層塗液を得た。この塗液を坪 *なるように塗布乾燥した。

当50g/m²の上質紙に乾燥後の塗布量が6g/m²と*

(感熱発色層の形成)

A液 (顔色剤分散液)	
顔色剤 (表2参照)	3.0部

(13)	特開平10-258577
23	24
10%ポリビニルアルコール水溶液	9.4部
水	5.6部
B液（媒料分散液）	
3-N-n-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン	2.0部
10%ポリビニルアルコール水溶液	4.6部
水	2.6部
C液（電子受容体分散液）	
電子受容体（表2参照）	3.0部
10%ポリビニルアルコール水溶液	10.0部
水	6.0部
D液（電子供与体分散液）	
電子供与体（表2参照）	3.0部
10%ポリビニルアルコール水溶液	10.0部
水	6.0部

上記の組成物の各液をサンドグラインダーで平均粒子径0.4~1ミクロンまで砕碎した。次いで下記の割合で分散液を混台して塗液とした。

A液	18.0部
B液	9.2部
C液	19.0部
D液	19.0部
炭酸カルシウム（50%分散液）	12.0部

上記感熱発色層塗液を上記で得た中間層の上に乾燥後の
塗布量が5.0g/m²となるように塗布乾燥し、この
シートをスーパーカレンダーで平滑度が700~800*
[比較例2（テストNo. 17~18）]

(中間層の形成)	
焼成カオリン	100部
スチレン・ブタジエン共重合体ラテックス（固形分：48%）	11部
10%ポリビニルアルコール水溶液	5部
水	150部

上記の組成物を混合し中間層塗液を得た。この塗液を坪
*なるように塗布乾燥した。
量50g/m²の上質紙に乾燥後の塗布量が6g/m²とし

(感熱発色層の形成)	
E液（顔色剤分散液）	
顔色剤（表2参照）	3.0部
10%ポリビニルアルコール水溶液	9.4部
水	5.6部
B液（媒料分散液）	
3-N-n-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン	2.0部
10%ポリビニルアルコール水溶液	4.6部
水	2.6部
C液（電子受容体分散液）	
電子受容体（表2参照）	3.0部
10%ポリビニルアルコール水溶液	10.0部
水	6.0部
D液（電子供与体分散液）	
電子供与体（表2参照）	3.0部
10%ポリビニルアルコール水溶液	10.0部

(14)

特開平10-258577

25

26

水

6.0部

上記の組成物の各液をサンドグラインダーで平均粒子径 * 分散液を混合して塗液とした。

0.4~1ミクロンまで磨碎した。次いで下記の割合で*

E液	18.0部
B液	9.2部
C液	19.0部
D液	19.0部
炭酸カルシウム(50%分散液)	12.0部

上記感熱発色層塗液を上記で得た中間層の上に乾燥後の * 秒になるように処理し感熱記録シートを作成した。

塗布量が5.0g/m²となるように塗布乾燥し、この 10 【0038】

シートをスーパーカレンダーで平滑度が700~800※

[比較例3(テストNo. 19~20)]

(中間層の形成)

ポリスチレン粒子(粒径0.5μm)	50部
焼成カオリン	50部
スチレン・ブタジエン共重合体ラテックス(固形分:48%)	11部
10%ポリビニルアルコール水溶液	5部
水	150部

上記の組成物を混合し中間層塗液を得た。この塗液を坪 ★が5.0g/m²となるように塗布乾燥し、このシート 布50g/m²の上質紙に乾燥後の塗布量が6g/m²と 20 をスーパーカレンダーで平滑度が700~800秒にな なるように塗布乾燥した。さらに、比較例1と同様の感 熟発色層塗液を上記で得た中間層の上に乾燥後の塗布量★ るよう処理し感熱記録シートを作成した。

熱発色層塗液を上記で得た中間層の上に乾燥後の塗布量★ 【0039】

[比較例4(テストNo. 21~22)]

(中間層の形成)

微小中空重合体粒子	100部
スチレン・ブタジエン共重合体ラテックス(固形分:48%)	11部
10%ポリビニルアルコール水溶液	5部
水	150部

上記の組成物を混合し中間層塗液を得た。この塗液を坪 ★が5.0g/m²となるように塗布乾燥し、このシート 布50g/m²の上質紙に乾燥後の塗布量が6g/m²と 30 をスーパーカレンダーで平滑度が700~800秒にな なるように塗布乾燥した。さらに、比較例1と同様の感 熟発色層塗液を上記で得た中間層の上に乾燥後の塗布量★ るよう処理し感熱記録シートを作成した。

熱発色層塗液を上記で得た中間層の上に乾燥後の塗布量★ 【0040】

[比較例5(テストNo. 23~24)]

(感熱発色層の形成)

E液(顔色剤分散液)	
顔色剤(表2参照)	3.0部
10%ポリビニルアルコール水溶液	9.4部
水	5.6部
B液(染料分散液)	
3-N-n-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン	2.0部
10%ポリビニルアルコール水溶液	4.6部
水	2.6部
C液(電子受容体分散液)	
電子受容体(表2参照)	3.0部
10%ポリビニルアルコール水溶液	10.0部
水	6.0部
D液(電子供与体分散液)	
電子供与体(表2参照)	3.0部
10%ポリビニルアルコール水溶液	10.0部

(15)

27

水

特開平10-258577

28

6.0部

上記の組成物の各液をサンドグラインダーで平均粒子径 * 分散液を混合して塗液とした。

0.4~1ミクロンまで磨碎した。次いで下記の割合で*

B液	18.0部
B液	9.2部
C液	19.0部
D液	19.0部
炭酸カルシウム(50%分散液)	12.0部

上記感熱発色層塗液を坪量50g/m²の上質紙に乾燥 * 品質性能試験を行った結果を表3、表4にまとめて示す。後の塗布量が5g/m²となるように塗布乾燥し、この10秒。

シートをスーパーカレンダーで平滑度が700~800 [0041]

秒になるように処理し感熱記録シートを作成した。以上 [表3]

の実施例及び比較例で得られた感熱記録シートについて※

テ ス ト No.	(1) 発色濃度	(2) 色 相 色 別	(3) 肌 会 色 別	(4) 附 着 性			(5) 耐 可 溶 性			(6) ス ティ ッ ク ス	(7) カ ス
				未 処 理	処 理 後	残 存 率	未 処 理	処 理 後	残 存 率		
実施例1	1.37	0.04	◎	1.37	1.23	90	1.37	1.26	91	○	○
	1.40	0.04	◎	1.40	1.27	91	1.40	1.32	94	○	○
	1.39	0.04	◎	1.39	1.28	92	1.39	1.21	81	○	○
	1.41	0.04	◎	1.41	1.31	93	1.41	1.31	93	○	○
実施例2	1.35	0.04	◎	1.35	1.24	92	1.35	1.20	93	○	○
	1.33	0.04	◎	1.32	1.24	93	1.33	1.22	92	○	○
	1.34	0.04	◎	1.34	1.22	91	1.34	1.22	91	○	○
	1.32	0.04	◎	1.32	1.24	94	1.32	1.19	90	○	○
実施例3	1.33	0.04	◎	1.33	1.25	94	1.33	1.20	90	○	○
	1.38	0.04	◎	1.36	1.25	92	1.36	1.26	93	○	○
	1.35	0.04	◎	1.35	1.23	91	1.35	1.23	91	○	○
	1.34	0.04	◎	1.34	1.25	93	1.34	1.23	92	○	○

【0042】

【表4】

(16)

特開平10-258577

29

30

テ ス ト No.	(1) 発色濃度	(2) 色 相	(3) 地肌の 着色度	(4) 印 油 性			(5) 耐 可塑剤 性			(6) スティック	(7) カス	
				未 処 理	油 處理後	残存率	未 処 理	処 理後	残存率			
比較 例 1	13	1.25	0.05	○	1.25	1.18	92	1.25	1.15	92	△	△
	14	1.27	0.05	○	1.27	1.18	93	1.27	1.17	92	△	△
	15	1.28	0.05	○	1.28	1.17	91	1.28	1.17	91	△	△
	16	1.28	0.05	○	1.28	1.18	94	1.26	1.18	96	△	△
比較 例 2	17	1.22	0.11	×	1.22	1.10	90	1.22	1.09	89	△	△
	18	1.21	0.21	×	1.21	1.10	91	1.21	1.06	88	△	△
比較 例 3	19	1.28	0.15	△	1.28	1.19	92	1.29	1.19	92	×	×
	20	1.28	0.20	△	1.28	1.18	93	1.28	1.18	92	×	×
比較 例 4	21	1.36	0.04	△	1.36	1.22	90	1.36	1.22	92	×	×
	22	1.34	0.04	△	1.34	1.25	98	1.34	1.19	92	×	×
比較 例 5	23	0.96	0.15	×	0.95	0.78	77	0.95	0.72	76	×	×
	24	0.93	0.20	×	0.93	0.74	86	0.93	0.72	79	×	×

【0043】表3及び表4における品質性能試験項目は次のとおりである。

(1) 動的発色濃度：松下電送製感熱ファクシミリUF-1000Bを使用し、電圧14.7V 抵抗値36Ω パルス幅0.82ms 印加エネルギー0.63mJ/dotで記録した画像濃度をマクベス濃度計(RD-914、アンバーフィルター使用、以下同じ。)で測定した。

(2) 地色：白紙部分をマクベス濃度計で測定。

(3) 地肌の着色度：地色の着色の度合を目視により観察し、着色が殆んどない(○)、多少あり(△)、多い(×)で評価。

(4) 耐油性：(1)の方法で動的印字したサンプルの画像濃度をマクベス濃度計で測定したものと未処理の濃度とした。そして印字発色部にサラダ油を滴下し、3日経過後滤紙で軽く拭き取った後に、マクベス濃度計で測定。残存率は下記式より算出。

【0044】残存率 = (油処理後の画像濃度 / 未処理の画像濃度) × 100 (%)

【0045】(5) 耐可塑剤性：(1)の方法で動的印字したサンプルの画像濃度をマクベス濃度計で測定し未処理の濃度とした。そして、この印字サンプルの表面及び裏面に塩化ビニルフィルム(三井東圧製ハイラップK MA)を重ねて40°Cの恒温試験器中に24時間放置後の画像濃度をマクベス濃度計で測定した。残存率は下記式より算出。

【0046】残存率 = (可塑剤処理後の画像濃度 / 未処理の画像濃度) × 100 (%)

【0047】(6) スティック：松下電送製感熱ファクシミリUF-22、GII交信モード、(テスト環境：22°C、6.5%)で記録した画像を目視により観察し、

20 スティッキングによるライン抜けの程度に基づいて、○：良好、△：やや劣る、×：不良で評価した。

(7) カス：松下電送製感熱ファクシミリUF-60コピーモード、複数原稿(B4)20枚を記録し、感熱ヘッドに付着したカスの量を目視により観察し、○：良好、△：やや劣る、×：不良で評価した。

表から示されるように、本発明の要件を満たす実施例1～3では、動的発色濃度、地色部の白色性、耐油性および耐可塑剤性等の画像保存性、記録時のスティッキング、カス付着の防止に優れる感熱記録体を得ることができた。これに対し、中間層に本発明で用いられる中空立体粒子を含有しない比較例1、2、本発明で用いられる中空立体粒子に代えて通常の微粒子を使用した比較例3、4、および中間層を設けない比較例5では、所望の品質性能を有する感熱記録体を得ることができなかつた。

【0048】

【発明の効果】本発明の効果として次の諸点が挙げられる。

(1) 热応答性が優れているために、高速度、高密度の記録においても鮮明な高濃度画像が得られる。

(2) 着色が少なく地色部の白色性に優れている。

(3) 可塑剤、サラダ油、食酢等と接触しても印字部(発色部)が消色することが殆んどない。

(4) 記録時のカス付着、スティッキングの発生が少ない。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明で用いられる中空立体粒子の一例を模式的に表したものであり、開口面に垂直で粒子の中心を通る断面を示す。

【図2】 製造例1において得られた中空立体粒子の

(17)

31

走査電子顕微鏡写真(SEM)を示す。

【符号の説明】

p 二重円の外側の円

D 二重円の外側の円pの最大径

H 外側の円弧上の任意の点から直線mへ引いた垂線の*

特開平10-258577

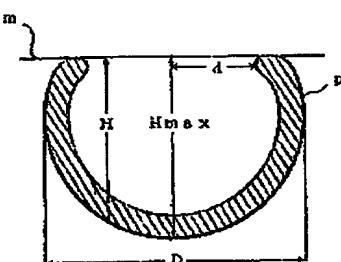
32

*長さ

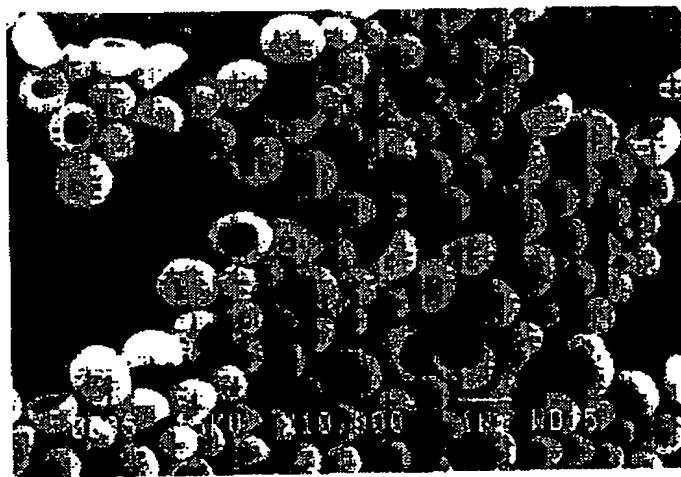
Hmax Hの最大値

d 閉口部における二重円内側の肉厚部を含まない相当半径

[図1]



[図2]



表面代用写真

【手続補正書】

【提出日】平成9年11月19日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正内容】

【0019】上記の多価フェノール誘導体は水系或いは溶剤系のバインダー中に分散処理して塗液を調整する段

に、電子受容体と反応することを避けるため、耐溶媒性および分散安定性を高める必要がある。そのために、発色作用基以外の置換基の炭素数を多くして18~35個とするのが望ましい。また、水酸基の個数は2又は3個とし、各水酸基は互いに隣接することが望ましい。一方、感光発色層に用いられるロイコ染料型発色成分のうち、有機顔色剤としては、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'

(18)

特開平10-258577

-n-ブロボキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-n-ブトキシジフェニルスルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸ブチルエステルを例示することができる。

【手続修正2】

【補正対象品類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正内容】

【0026】攪拌装置、環流冷却管、温度計、分液ロートを取り付けた反応器に、イオン交換水2.8部、粒子径35nm、固形分濃度12%のアクリルシード系ラテ

ックス0.04部(固形分換算)を仕込み、80°Cまで昇温した。ついで、過硫酸カリウム(KPS)3%水溶液0.17部を分液ロートより添加し、エマルジョン(イ)を4時間かけて連続的に添加し、その後さらに1時間重合して核重合体エマルジョンを得た。岸疊体混合物(イ)の重合体転化率は99%であった。次いで、イオン交換水2.8部、KPS3%水溶液0.17部を添加した後、エマルジョン(ロ)を上記反応器に3時間かけて連続的に添加した。添加後、さらに2時間重合して芯層重合体を形成した。岸疊体混合物(ロ)の重合転化率は99%であった。